

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-163931
 (43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl. H01B 5/14
 B32B 7/02
 H01B 13/00
 H05B 33/14
 H05B 33/28

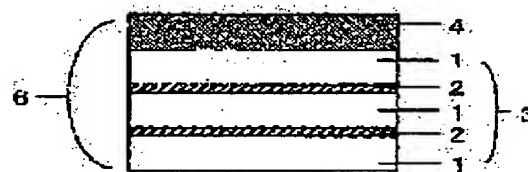
(21)Application number : 2000-355837 (71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD
 (22)Date of filing : 22.11.2000 (72)Inventor : KOMAKI HATSUMI
 NAKAMURA AKIO
 SEKINE NORIMASA

(54) TRANSPARENT ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND ORGANIC ELECTRO-LUMINESCENCE ELEMENT USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent electrically conductivity film and an organic EL element using it having more high quality by preventing remains of air bubbles in an adhesion layer of a laminating film and generation of gas under vacuum atmosphere, and by maintaining the adhesion nature of the laminating film.

SOLUTION: The laminating films are adhered through photo-setting resins or electron-ray-setting resins, which are formed in films by vacuum evaporation method as adhesives, in the transparent electrically conductive film, which is constituted by forming the transparent electrically conductive layers in one side of the laminating film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-163931

(P2002-163931A)

(43) 公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 3 K 0 0 7
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 F 1 0 0
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00	5 0 3 B 5 G 3 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A 5 G 3 2 3
33/28		33/28	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-355837(P2000-355837)

(22) 出願日 平成12年11月22日(2000.11.22)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 古牧 初美

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 中村 彰男

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 関根 徳政

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

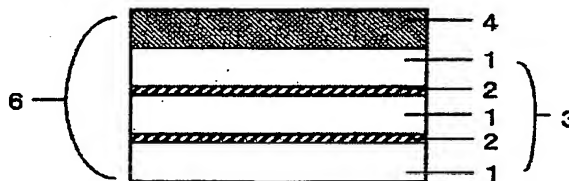
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性フィルムおよびその製造方法、およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 積層フィルムの接着層への気泡の残留や真空下でのガス発生を防ぎ、積層フィルムの密着性が保たれ、より品質の高い透明導電性フィルムおよびそれを用いた有機EL素子を提供すること。

【解決手段】 積層フィルムの片面に透明導電層が形成されてなる透明導電性フィルムにおいて、前記積層フィルムが接着剤として蒸着法により成膜した光硬化性樹脂または電子線硬化性樹脂を介して張り合わされていることを特徴とする透明導電性フィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】積層フィルムの片面に透明導電層が形成されてなる透明導電性フィルムにおいて、前記積層フィルムが蒸着法により成膜した光硬化性樹脂または電子線硬化性樹脂を介して接着されていることを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項2】前記蒸着法がフラッシュ蒸着法であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性フィルム。

【請求項3】前記積層フィルムが少なくとも一層以上のガスバリア性フィルムを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の透明導電性フィルム。

【請求項4】積層フィルムの片面に透明導電層が形成されてなる透明導電性フィルムの製造法において、少なくともフィルムの片面に蒸着法により光硬化性樹脂または電子線硬化性樹脂を成膜する工程、該フィルムを張り合わせ光または電子線により接着する工程、前記工程に相前後して積層フィルムの片面に透明導電層を形成する工程を真空中で連続で行うことを特徴とする透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項5】前記蒸着法がフラッシュ蒸着法であることを特徴とする請求項4に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項6】請求項1～3記載の透明導電性フィルムを陽極材として使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と表記する）などの表示素子の電極等、幅広い用途が期待できる透明導電性フィルムおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】透明導電性フィルムの透明導電膜としては、金、銀、白金、パラジウムなどの金属薄膜や、インジウムスズ複合酸化物、インジウム亜鉛複合酸化物、亜鉛アルミニウム複合酸化物などの金属酸化物薄膜や、それらの多層薄膜などが用いられている。これらの透明導電膜を製膜する方法としては、真空蒸着法やスパッタリング法、ゾルーゲル法等が知られているが、フィルム上に製膜する方法としては、スパッタリング法が、長時間にわたり安定した膜を大面積に製膜可能であるため適している。

【0003】透明導電性フィルムの基材は、用途に応じた要求品質を満たすために様々な機能を有する透光性フィルムが積層されている。

【0004】たとえば、透明導電性フィルムを有機EL素子の陽極材に使用する場合には、有機EL素子の酸素及び水分による劣化を防ぐために、特開平10-24519号公報等に記載されたような積層フィルムが基材に用いられる。この積層フィルムは、PET等のフィルム

の片面あるいは両面に酸化珪素などの無機薄膜が形成されてなるガスバリア性フィルムをラミネートにより積層してある。

【0005】しかし、ラミネートでフィルムを積層する場合、通常接着剤を大気雰囲気中で塗布してフィルムを張り合わせることににより製造する。その接着剤は主に熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂が用いられる。熱硬化性樹脂を用いる場合、残留溶剤や大気中の水分、未反応モノマーなどからの発生ガスによってフィルムに悪影響を与えてしまう。例えばイソシアネートを含む硬化剤を用いる場合、イソシアネートが大気中の水分と反応し、CO₂ガスを発生する。この樹脂をガスバリア性フィルム同士をラミネートするフィルムに用いると、発生したガスが接着層内に閉じこめられ気泡として残留し、フィルムの透明性が悪くなるという問題がある。また、紫外線硬化性樹脂は、無溶剤型接着剤といわれているが、エポキシ、アクリル、ウレタン等の粘度の高い樹脂を用いる場合には希釈剤で希釈する必要がある。そして同様に残留希釈剤や大気中の水分、未反応モノマーからの発生ガスによってフィルムに悪影響を与えてしまう。

【0006】さらに、ラミネートした積層フィルムに透明導電膜を真空製膜する工程においては、前記気泡が原因となり、積層フィルムの密着性が低下し隙間が生じたり、さらには、気泡の破裂により透明導電性フィルムが破損するといった問題があった。また、スパッタリング条件にばらつきが生じ透明導電層の膜厚や膜質にムラが生じる、透明導電層の密着性が低下するといった問題があった。

【0007】特に、この透明導電性フィルムを有機EL素子の陽極材として使用した場合、陰極の真空製膜時にも、前述と同様の問題がある。さらに、透明導電層の膜質ムラや密着性の低下が原因で表示品質が低下すること、および、積層フィルムの接着層に隙間が存在することが原因で、水分や酸素が進入し、非発光部が生じる、有機EL素子の劣化を早める等の問題もあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、積層フィルムの接着層への気泡の残留や真空下でのガス発生を防ぎ、積層フィルムの密着性が保たれ、より品質の高い透明導電性フィルムおよびそれを用いた有機EL素子を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、積層フィルムの片面に透明導電層が形成されてなる透明導電性フィルムにおいて、前記積層フィルムが蒸着法により成膜した光硬化性樹脂または電子線硬化性樹脂を介して接着されていることを特徴とする透明導電性フィルムである。

【0010】また、請求項2の発明は、前記蒸着法がフ

ラッシュ蒸着法であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性フィルムである。

【0011】また、請求項3の発明は、前記積層フィルムが少なくとも一層以上のガスバリア性フィルムを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の透明導電性フィルムである。

【0012】また、請求項4の発明は、積層フィルムの片面に透明導電層が形成されてなる透明導電性フィルムの製造法において、少なくともフィルムの片面に蒸着法により光硬化性樹脂または電子線硬化性樹脂を成膜する工程、該フィルムを張り合わせ光または電子線により接着する工程、前記工程に相前後して積層フィルムの片面に透明導電層を形成する工程を真空中で連続で行うことを特徴とする透明導電性フィルムの製造方法である。

【0013】また、請求項5の発明は、前記蒸着法がフラッシュ蒸着法であることを特徴とする請求項4に記載の透明導電性フィルムの製造方法である。

【0014】また、請求項5の発明は、請求項1～3記載の透明導電性フィルムを陽極材として使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の透明導電性フィルムおよびその製造工程の一例を図面1～3に従って説明する。

【0016】図1に本発明の実施の形態の一例を示す。本発明において、透明導電性フィルムの積層フィルム3を構成する透光性フィルム1は、透明導電性フィルムの用途に応じて積層することができる。例えば基材フィルム、ガスバリア性フィルム、偏光フィルム、紫外線吸収フィルム、帯電防止フィルム、防汚フィルム等が挙げられるが、これに限るものではない。また層数も特に限るものではない。構成の具体例としては、例えば図2に示すように、ガスバリア性を向上させるため、ガスバリア性フィルムを3層積層したフィルムが挙げられる。

【0017】基材フィルムとしてはポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート等の延伸または／および無延伸フィルムを組み合わせて使用できる。

【0018】ガスバリア性フィルムとしては特に限定するものではないが、例えば基材フィルムの片面あるいは両面に、酸化物あるいは窒化物等の透明薄膜を形成してなるもの等を使用することができる。

【0019】偏光フィルムとしては、目的に適していれば特に制限はないが、例えば一軸延伸PVAフィルムに、ヨウ素またはビスアゾ系あるいはトリスアゾ系等の二色性色素分子を配向させたもの等が挙げられる。

【0020】紫外線吸収フィルムとしては、目的に適し

ていれば特に制限はないが、例えばポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸エステル、含フッ素樹脂等の基材ポリマーに、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系の紫外線吸収分子を混合してフィルム化したもの。あるいは基材フィルム表面に上記分子をコーティングしたもの等が挙げられる。

【0021】帯電防止フィルムとしては、目的に適していれば特に制限はないが、例えばポリオレフィンまたはポリスチレン等のポリマーを基材とし、そこに二種類以上の界面活性剤を練り込みフィルム化したもの、あるいは基材ポリマーに表面塗布したもの、または、上記ポリマー中にカーボンブラック、グラファイトを分散させたもの等が挙げられる。

【0022】防汚フィルムとしては、それより下にある層の表面を保護し、防汚性を高め、要求性能を満たすものであれば特に制限はない。例えば、疎水基を持つフルオロカーボンやパーフルオロシラン等の高分子化合物やメチル基のような撥油性を有する高分子化合物等が挙げられる。

【0023】本発明における光硬化性樹脂層あるいは電子線硬化性樹脂層2の材料としては、脂肪族アクリレート、脂環式アクリレート、芳香族アクリレート、OH基またはアリル基またはグリシジル基またはカルボキシル基またはクロモ基またはブロモ基等を含有する官能基含有アクリレート、リン型アクリレート、金属型アクリレート等の樹脂モノマーまたはオリゴマーを使用することができる。または、前記アクリレートと同じ骨格のメタクリレートを使用することもできる。または、脂環式エポキシ樹脂、アクリレート系の官能基、グリシジル基等を含有する官能基含有エポキシ樹脂のモノマーまたはオリゴマーを使用することができる。または、アクリレート系の官能基を含有するシリコーン樹脂モノマーまたはオリゴマーを使用することができる。またはビロリドン、酢酸ビニル等の樹脂モノマーまたはオリゴマーを使用することもできる。なお、これらの硬化促進のために光重合開始剤等を併用混入してもよい。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、チオキサントン類、フォスフィンオキシサイド類等のラジカル重合開始剤や、スルフォニウム塩、ヨードニウム塩等のカチオン重合開始剤等が使用できる。また、目的に適していればこれらに限るものではない。

【0024】本発明による透明導電性フィルム及びそれを用いた有機EL素子は以下の工程によって製造される。まず、透光性フィルム1に光硬化性樹脂層あるいは電子線硬化性樹脂層2を、その材料に応じて抵抗加熱蒸着法、フラッシュ蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法等の蒸着法で成膜する。なかでもフラッシュ蒸着法により成膜することが好ましい。有機物を分解、重合させることなく瞬時に蒸発させることができ高純度の膜が得られるからである。

【0025】次に、光硬化性樹脂層あるいは電子線硬化性樹脂層が成膜されたフィルムと他のフィルムを張り合わせる。次に、用いた樹脂の種類に応じて、光あるいは電子線を照射し、光硬化性樹脂層あるいは電子線硬化性樹脂層を硬化させる。以上の工程を目的に応じて繰り返して二層以上のフィルムを積層し、積層フィルム3を形成する。

【0026】次に、スパッタリング法等により積層フィルム3の片面に透明導電層4を形成する。本発明における透明陽極層の材料としては、金属薄膜やITO（インジウムスズ複合酸化物）やインジウム亜鉛複合酸化物、亜鉛アルミニウム複合酸化物等が使用できる。

【0027】以上の、フィルムに光硬化性樹脂あるいは電子線硬化性樹脂層を成膜する工程、フィルムを張り合わせ積層する工程、光硬化性樹脂あるいは電子線硬化性樹脂層を硬化させ接着させる工程、および、積層フィルムの片面に透明導電層を形成する工程は大気中で行っても良いが、異物の混入やガス発生等を防ぐためには、真空中で連続して行うことがより好ましい形態である。また、フィルムの片面に透明導電層を形成した後、光硬化性樹脂あるいは電子線硬化性樹脂層を成膜し、フィルムを張り合わせ積層し、接着しても良い。以上の工程により透明導電性フィルム6が得られる。

【0028】次に、この透明導電性フィルム6に、正孔輸送層および電子輸送層等からなる発光媒体層7並びに陰極層8を順次成膜し、有機EL素子を作製することができる。また、発光媒体層並びに陰極層を製膜する前に、透明導電層をフォトリソグラフィ法及びウェットエッチング法でパターニングすれば、パターニングされた有機EL素子を作製できる。

【0029】正孔輸送層としては、フタロシアニン類、キナクリドン化合物、芳香族アミン等の低分子正孔輸送材料や、ポリ（パラフェニレンビニレン）、ポリアニリン等の高分子正孔輸送材料、その他既存の正孔輸送材料を用いることができる。発光材料としては、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体やクマリン系蛍光体、ベリレン系蛍光体等の低分子材料や、ポリフルオレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフェン等の高分子材料、その他既存の発光材料を用いることができる。以上の工程により有機EL素子が得られる。

【0030】有機発光媒体層7の形成方法は材料に応じて、真空蒸着法やスピンコート、スプレーコート、グラビア、マイクログラビア等のコーティング方法、印刷法を用いることができる。有機発光媒体層7の膜厚は、単独または積層により形成する場合においても1000nm以下であり、好ましくは50～150nmである。また、透明導電性フィルムに有機発光媒体層を形成する際に、あらかじめ透明導電性フィルム表面にUVオゾン処理などの表面処理を施しても良い。

【0031】陰極材料としてはMg、Al、Yb等の金

属単体を用いたり、発光媒体と接する界面にLiやLiF等の化合物を1nm程度はさんで、安定性・導電性の高いAlやCuを積層して用いる。または、電子注入効率と安定性を両立させるため、仕事関数の低い金属と安定な金属との合金系、例えばMgAg、AlLi、CuLi等の合金が使用できる。陰極の形成方法は材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法を用いることができる。陰極の厚さは、特に限定するものではないが10nm～1000nm程度が望ましい。

【0032】＜実施例1＞実施例1においては、ガスバリア性フィルム5を電子線硬化性樹脂2を介して三枚積層した積層フィルム3を大気中で作製し、それを基材とした透明導電性フィルム6が陽極材である有機EL素子の例を示す。

【0033】ガスバリア性フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと表記する）の一方の面にSiO₂薄膜を50nm蒸着したPETフィルムを用いた。

【0034】ガスバリア性フィルムの片面に、エポキシエステル70PA（共栄化学（株）製）を2mmの膜厚でフラッシュ蒸着法により成膜した。次に大気中において、フィルム二枚を重ねて張り合わせ、電子線硬化を行い接着した。電子線硬化条件は電子線照射量20Mrad、加速電圧200kVで行った。

【0035】さらに同様の方法でガスバリア性フィルムを積層し、合計三層の積層フィルム3を作製した。

【0036】次に、積層フィルム3にの片面に、スパッタリング法によりITO膜4を形成した。

【0037】次に、有機発光媒体層7として、銅フタロシアニン、N,N'-ジ（1-ナフチル）-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体を順に、10nm、40nm、50nmの膜厚で真空蒸着により形成した。次に、陰極層8として、MgAgを2元共蒸着により200nm形成した。

【0038】得られた有機EL素子は1000時間後には、ダークスポットが拡大して発光画素面積が約80%まで低下した。さらに初期輝度300cd/m²で半減寿命4000時間だった。

【0039】＜実施例2＞実施例2においては、実施例1の透明導電性フィルムの製造工程を、真空中で連続して行った例を示す。この透明導電性フィルムを陽極材として実施例1と同様の有機EL素子を作製した。

【0040】得られた有機EL素子は1000時間後に、ダークスポットは拡大しなかった。さらに初期輝度300cd/m²で半減寿命6000時間だった。

【0041】＜比較例1＞透明導電性フィルムの基材である積層フィルムが、ガスバリア性フィルム三枚を熱硬化性樹脂で接着し積層した例を示す。用いた接着剤は、ポリエステルウレタン系接着剤のディックドライ（LX

901、大日本インキ化学工業（株）製である。この透明導電性フィルムを陽極材として実施例1と同様の有機EL素子を作製した。

【0042】得られた有機EL素子は1000時間後には、ダークスポットが拡大し発光画面積が約40%まで低下した。さらに初期輝度300cd/m²で半減寿*

* 命200時間だった。

【0043】上記の実施例、比較例で得られた有機EL素子の発光特性を示す結果を示す。

【0044】

【表1】

	*1 発光面積	半減寿命/hrs
実施例1	80	4000
実施例2	100	6000
比較例1	40	200

*1) 1000時間後の初期発光値100に対する相対値

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、透明導電性フィルムの基材となる積層フィルムを、蒸着法により成膜した光硬化性樹脂または電子線硬化性樹脂を介して接着し作製することで、積層フィルムの接着剤層への気泡の残留や接着層からのガス発生を防ぐことができる。また、透明導電性フィルムの製造工程を真空中で連続で行うことによりその硬化は増大する。さらに、この透明導電性フィルムを有機EL素子の陽極材に使用した場合は、陰極蒸着時におけるガスの発生も防ぐことができる。また、ガスバリア性フィルムを少なくとも一層以上含む積層フィルムを基材とした透明導電性フィルムを有機EL素子に用いると、水分・酸素の進入による非発光部の発生、有機EL素子の劣化を押さえることができる。

【0046】

※【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明導電性フィルムの断面構造の一例を示す説明図である。

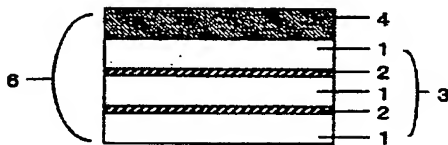
【図2】実施例1、2の透明導電性フィルムの断面構造を示す説明図である。

【図3】実施例1、2の有機EL素子の断面構造を示す説明図である。

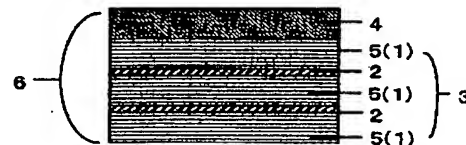
20 【符号の説明】

- 1 透光性フィルム
- 2 接着剤層
- 3 積層フィルム
- 4 透明導電層
- 5 ガスバリア性フィルム
- 6 透明導電性フィルム
- 7 有機発光媒体層
- 8 陰極

【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB11 CA06 CB01 DA01 DB03
EB00
4F100 AA20 AK01A AK01C AK01D
AK01E AK42 BA03 BA05
BA07 BA10A BA10B BA10E
EH66 EH662 GB41 JB13C
JB13D JB13E JB14C JB14D
JB14E JD02C JD02E JG01
JG01B JG01E JL11 JN01
JN01B JN01E
5G307 FA02 FB01 FB02 FC10
5G323 BB05